

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-357414

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

H01B 5/14
B32B 7/02
C09D 5/24
H01J 29/88

(21)Application number : 11-165991

(71)Applicant : SUMITOMO OSAKA CEMENT CO
LTD

(22)Date of filing : 11.06.1999

(72)Inventor : TAKAMIYA NAOKI
HOSODA SHINGO
WAKABAYASHI ATSUMI**(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND DISPLAY DEVICE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize good transparent on a display surface, electromagnetic wave shielding or antistatic effect, weather resistance such as salt-water resistance, scratch resistance, and visibility having no irregularity of natural color phases and island-like aggregation on a transmissive image, by including gold, silver, and one or more platinum group metal as micro particles in conductive layer.

SOLUTION: This film preferably contains 20-70 wt.% gold, 10-40 wt.% silver, and 10-40 wt.% platinum-group metal such as Pd or Ru having good conductivity and economical efficiency, total content of gold and silver with a low specific resistance value is not less than 60 wt.%, and content of silver with relatively low chemical stability is not more than 40 wt.%. The platinum-group metal with low resistance and controllable refractive index is stable in dispersion of micro particle, and suppresses island-like aggregation in the film. Preferably, at least part of micro particles with 1-10 nm grain size form chain-like aggregates with 5-200 nm length, contact resistance between metal particles of a network structure where the aggregates are entangled is low, and light easily passes through the network. Coating having dispersed these particles is applied to a base material to form a conductive layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-357414
(P2000-357414A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-リ-ト* (参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 4 F 1 0 0
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/24		C 0 9 D 5/24	5 C 0 3 2
H 0 1 J 29/88		H 0 1 J 29/88	5 G 3 0 7

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-165991

(22) 出願日 平成11年6月11日 (1999. 6. 11)

(71) 出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社
東京都千代田区神田美土代町1番地

(72) 発明者 高宮 直樹

千葉県船橋市豊富町58番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 細田 真吾

千葉県船橋市豊富町58番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電膜および表示装置

(57) 【要約】

【課題】 透明性が高く電磁波遮蔽効果および帯電防止効果に優れ、透過画像の色相が自然であり、耐塩水性に代表される耐候性を有し、金属微粒子の島状凝集物によるムラがない透明導電膜が表示面に形成された表示装置を得る。

【解決手段】 透明導電膜が、金、銀、および少なくとも1種の白金族金属を微粒子として含む導電層を有し、好ましくは前記微粒子の少なくとも一部が鎖状凝集体を形成している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金、銀、および少なくとも1種の白金族金属を微粒子として含む導電層を有することを特徴とする透明導電膜。

【請求項2】 前記導電層が、微粒子として金を20重量%～70重量%、銀を10重量%～40重量%、白金族金属を10重量%～40重量%の範囲内で含むことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

【請求項3】 前記微粒子の少なくとも一部が鎖状凝集体を形成してなることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の透明導電膜。

【請求項4】 前記鎖状凝集体の長さが、5nm～200nmの範囲内であることを特徴とする請求項3に記載の透明導電膜。

【請求項5】 前記鎖状凝集体を含む導電層は、前記微粒子の鎖状凝集体が分散した塗料を基材に塗布して形成されたものであることを特徴とする請求項3または請求項4に記載の透明導電膜。

【請求項6】 前記導電層の上層または下層に、前記導電層と屈折率の異なる少なくとも1層の透明層が積層されたことを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の透明導電膜。

【請求項7】 請求項1～請求項6のいずれかに記載の透明導電膜が表示面に形成されたことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は透明導電膜、およびこの透明導電膜を表示面に形成した表示装置に関するものであり、特に陰極線管やプラズマディスプレイなどの表示面に用いて優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とを有し、外観上においても違和感を与えない自然な透過色を有しており、膜のムラも少なく、耐候性にも優れた透明導電膜、およびこの透明導電膜を表示面に形成した表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】TVブラウン管やコンピュータのディスプレイなどとして用いられている表示装置の1種である陰極線管は、赤色、緑色、青色に発光する蛍光面に電子ビームを射突させることによって文字や画像を表示面に映し出すものであるから、この表示面に発生する静電気により埃が付着して視認性が低下する他、電磁波を輻射して環境に影響を及ぼす恐れがある。また最近、壁掛けテレビなどとしての応用が進められているプラズマディスプレイにおいても、静電気の発生や電磁波輻射の可能性が指摘されている。

【0003】これらの表示装置における電磁波輻射の問題を解決するため、例えば、特開平8-77832号公報には、平均粒径2nm～200nmの少なくとも銀を含む金属微粒子による透明金属薄膜と、これと屈折率が異なる

透明薄膜とからなり、電磁波遮蔽効果と反射防止効果とを共に有する透明導電膜が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし前記の従来の方法では、電磁波遮蔽効果は期待できるものの、銀の光透過スペクトルに由来して400nm～500nmの透過光に吸収が生じ、導電膜が黄色に着色し、透過画像の色相が不自然に変化するという問題、前記透明金属薄膜を形成する塗布液の分散安定性が乏しく膜に金属微粒子の島状凝集体によるムラが発生するという問題、ならびに塩水中に3日以上浸漬すると導電膜の表面抵抗値が上昇し電磁波遮蔽効果が低下するので、海岸など塩霧の影響を受け易い場所での使用には注意を要するなどの問題が解決されなかった。本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであって、従ってその目的は、透明性が高く電磁波遮蔽効果および帯電防止効果に優れ、透過画像の色相が自然であり、耐塩水性に代表される耐候性を有し、金属微粒子の島状凝集体によるムラがない透明導電膜、およびこの透明導電膜が表示面に形成された表示装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意研究の結果、前記表示装置の表示面に、金微粒子と銀微粒子と白金族金属微粒子とを含む導電層、特にこれら金属微粒子の少なくとも一部が鎖状凝集体を形成してなる導電層を有する透明導電膜を形成すると、優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とが得られると共に、透過色が自然で耐候性にも優れ、しかも1種または2種の金属微粒子を分散させて導電層を形成した場合に比べ、膜に金属微粒子の凝集に由来するムラが少なくなることを見だし本発明に到達した。

【0006】従って本発明は、請求項1において、金、銀、および少なくとも1種の白金族金属を微粒子として含む導電層を有する透明導電膜を提供する。前記導電層は、微粒子として金を20重量%～70重量%、銀を10重量%～40重量%、白金族金属を10重量%～40重量%の範囲内で含むことが好ましい。前記微粒子の少なくとも一部は、鎖状凝集体を形成していることが好ましい。この鎖状凝集体の長さは、5nm～200nmの範囲内であることが好ましい。前記鎖状凝集体を含む導電層は、前記微粒子の鎖状凝集体が分散した塗料を基材に塗布することにより形成することができる。前記において、導電層の上層または下層には、前記導電層と屈折率の異なる少なくとも1層の透明層が積層されていることが好ましい。この透明層は、前記導電層の上層または下層、または双方に1層以上形成されてよい。本発明はまた請求項7において、前記のいずれかの透明導電膜が表示面上に形成された表示装置を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を好ま

しい具体例によって説明する。本発明の透明導電膜における導電層は、金、銀、および少なくとも1種の白金族金属を微粒子として含んでいる。すなわち、この導電層は、前記の少なくとも3種の金属をそれぞれ単独の微粒子として含んでいてもよく、またこれら金属のいずれか2種以上の合金または複合体からなる微粒子を含んでいてもよい。以下、これらの微粒子を総称して「金属微粒子」という。前記白金族金属としては、パラジウム、ルテニウム、白金、ロジウム、イリジウム、オスミウムなどが好適であり、特にパラジウムとルテニウムは、導電性能および経済的観点から優れている。また前記の導電層は、例えば前記の金属微粒子を分散させて調製した塗料を基材上に塗布して形成することができる。

【0008】前記導電層は、微粒子として金を20重量%～70重量%、銀を10重量%～40重量%、白金族金属を10重量%～40重量%の範囲内で含んでいることが好ましい。その理由は、固有抵抗値が極めて低い金と銀とが合わせて60重量%以上含まれるので導電層の低抵抗化が可能になり、一方では化学的安定性が比較的低い銀の含有量が40重量%以下に抑えられているので耐塩水性に代表される耐候性に優れ、また同時に、固有抵抗値が比較的低く、導電層の屈折率制御を可能とし、前記塗料中における微粒子の分散安定性が極めて優れた白金族金属を10重量%～40重量%含有していることにより、導電層の膜厚が10nm～30nm程度の薄膜であっても膜の表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下という高導電性の導電層が得られ、しかも膜中で金属微粒子が島状に凝集し難いので膜ムラが少なく、更に導電層の上層または下層に少なくとも1層の透明層を形成したとき、表面反射率が1.0%以下という高い反射防止性能が得られるからである。

【0009】また、前記金属微粒子の少なくとも一部が鎖状凝集体を形成している場合には特に高い導電性と高い光透過性が得られることがわかった。その理由は必ずしも明確ではないが、前記金属微粒子の鎖状凝集体が互いに絡みあって微細な網目構造を形成し、この網目を形成する金属微粒子間の接触抵抗が小さいので膜全体としての導電性が高くなり、またこの微細な網目が光を透過する開口部となって高い光透過性が得られるものと考えられる。

【0010】前記鎖状凝集体を形成する個々の金属微粒子の粒径は、1nm～10nmの範囲内であることが好ましい。個々の金属微粒子の粒径が1nm未満では金属としての性質が損なわれ導電性が低下するので好ましくなく、また10nmを超えると島状凝集体が生成し易くなり膜ムラが発生しやすくなる。

【0011】また前記鎖状凝集体の長さは、5nm～200nmの範囲内であることが好ましい。鎖状凝集体の長さが5nm未満では粒子間の抵抗が大きくなり十分な導電性が得られない場合があり、200nmを超えると光散乱度

が増し、導電層の透明性が損なわれる可能性がある。導電層の透明性の観点からは、10nm～100nmの範囲内であることがより好ましい。

【0012】前記鎖状凝集体を含む導電層は、金属微粒子の鎖状凝集体が分散した塗料を基材に塗布し成膜することにより形成することができる。この、金属微粒子の鎖状凝集体が分散した導電層形成用塗料は、例えばこの塗料を調製する際に用いる金属水性ゾルの調製時に、金属塩水溶液をpH5～pH7に調整し、この溶液中の金属イオンに対し0.5倍モル当量～3倍モル当量の還元剤を添加することにより得られる。前記金属水性ゾルの調製時に、金属塩水溶液のpHが7より大きいと、または還元剤が3倍モル当量より多いと、金属微粒子自体の粒成長が進み沈殿が生じて好ましくない。また金属塩水溶液のpHが5より小さいと、または還元剤が0.5倍モル当量よりも少ないと、独立分散微粒子が生成するかまたは還元反応が十分に進行せず金属微粒子が生成し難くなるので好ましくない。

【0013】前記導電層は、前記導電層形成用塗料を基材上に塗布し成膜することによって形成することができる。塗布方法としては、スピンコート法、ロールコート法、スプレー法、バーコート法、ディップ法、メニスカスコート法、グラビア印刷法など通常の薄膜形成方法がいずれも使用可能である。この内スピンコート法は、短時間で均一な厚みの薄膜を形成することができるので特に好ましい塗布法である。塗布後、塗膜を乾燥し、例えば100℃～1000℃で焼き付けて成膜することによって、基材の表面に前記導電層が形成される。

【0014】本発明の透明導電膜において、前記の導電層は、前記金属微粒子に加えて平均粒径100nm以下のシリカ微粒子を、前記金属微粒子に対して1重量%～60重量%の範囲内で含有していてもよい。前記金属微粒子と共にシリカ微粒子を含む前記導電層形成用塗料を塗布し成膜した導電層は、膜強度が著しく向上し、スクラッチ強度が向上する。また、導電層にシリカ微粒子を含有させることによって、その上層または下層にこの導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明層を1層以上設ける場合に、透明層中のシリカ系バインダー成分との濡れ性が良いので双方の層の密着性が向上する利点もあり、スクラッチ強度をいっそう改善することができる。このシリカ微粒子は、膜強度の向上と導電性とを両立させる観点から、金属微粒子に対して20重量%～40重量%の範囲内で含有させることが好ましい。

【0015】また前記導電層は、前記の成分の他に膜強度や導電性の向上を目的として必要なら他の成分、例えば珪素、アルミニウム、ジルコニウム、セリウム、チタン、イットリウム、亜鉛、マグネシウム、インジウム、錫、アンチモン、ガリウムなどの酸化物、複合酸化物、または窒化物、特にインジウムや錫の酸化物、複合酸化物または窒化物を主成分とする無機物の微粒子や、ポリ

エステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂、紫外線硬化樹脂などの有機系合成樹脂、珪素、チタン、ジルコニウムなどの金属アルコキシドの加水分解物、またはシリコンモノマー、シリコンオリゴマーなどの有機・無機系バ

$$S = 50 + 10 \log (1/\rho f) + 1.7t\sqrt{(f/\rho)} \quad \cdots \text{式1}$$

式中、

S (dB) : 電磁波遮蔽効果、

ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) : 導電層の体積固有抵抗、

f (MHz) : 電磁波周波数、

t (cm) : 導電層の膜厚

である。ここで膜厚 t は、光透過率の観点から $1\mu\text{m}$ ($1 \times 10^{-4}\text{cm}$)以下程度とすることが好ましいので、式1において膜厚 t を含む項を無視すれば電磁波遮蔽効果 S は近似的に下記の式2で表わすことができる。

$$S = 50 + 10 \log (1/\rho f) \quad \cdots \text{式2}$$

ここで、 S (dB)は、値が大きいほど電磁波遮蔽効果が大きい。

【0017】一般に、電磁波シールド効果は、 $S > 60$ dBであれば優良とみなされるが、特にディスプレイ表面の導電膜に関しては、 $S > 80$ dBの電磁波遮蔽効果が望まれている。また、規制対象となる電磁波の周波数は一般に $10\text{kHz} \sim 1000\text{MHz}$ の範囲内とされるので、透明導電膜の導電性としては、 $10^{-3}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗値(ρ)が必要になる。すなわち、透明導電膜の体積固有抵抗値(ρ)は、より低いほうが、より広範な周波数の電磁波を有効に遮蔽することができることになる。この条件を満たすためには、透明導電膜中の導電層の膜厚を 10nm 以上とし、更に金属微粒子を 10 重量%以上含有させる必要がある。膜厚が 10nm 未満、あるいは金属微粒子の含有率が 10 重量%未満では導電性が低下し、実質的な電磁波遮蔽効果を得ることが困難になる。

【0018】本発明の透明導電膜は、前記の導電層の上層または下層に、少なくとも1層の透明層が積層されていることが好ましい。この透明層は、導電層の屈折率と異なる屈折率を有するものが好ましい。これによって、得られた透明導電膜の層間界面における外光反射を有効に除去または軽減することができるだけでなく、透明層が導電層の上層に形成された場合には前記導電層を保護する効果もある。

【0019】前記透明層を形成する素材としては、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂などの熱可塑性、熱硬化性、または光・電子線硬化性樹脂；珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウムなどの金属アルコキシドの加水分解物；シリコンモノマーまたはシリコンオリゴマーなどが単独で、または混合して用いられる。

【0020】特に好ましい透明層は、膜の表面硬度が高く、屈折率が比較的低い SiO_2 の薄膜である。この SiO_2

成分などを、本発明の目的が損なわれない範囲で含んでいてもよい。

【0016】帯電防止機能に加えて電磁波遮蔽効果を発揮させるために必要な透明導電膜の導電性能は下記の式1によって表わされる。

SiO_2 薄膜を形成し得る素材の例としては、例えば次式、



(式中、 M は Si であり、 R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基であり、 m は $1 \sim 4$ の整数であり、 n は $0 \sim 3$ の整数であり、かつ $m+n$ は 4 である)で表わされる化合物、またはその部分加水分解物の1種またはそれ以上の混合物を挙げることができる。前記式の化合物の例として、特にテトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)は、薄膜形成能、透明性、導電層との接合性、膜強度および反射防止性能の観点から好適に用いられる。

【0021】前記透明層は、導電層と異なる屈折率に設定できるのであれば、各種樹脂、金属酸化物、複合酸化物、または鹽化物など、または焼き付けによってこれらを生産することができる前駆体などを含んでもよい。

【0022】前記透明層の形成は、導電層の形成に用いた方法と同様に、前記の成分を含む塗布液(透明層用塗料)を均一に塗布して成膜する方法によって行うことができる。塗布には、スピンコート法、ロールコート法、スプレー法、バーコート法、ディップ法、メニスカスコート法、グラビア印刷法などの通常の薄膜形成技術がいずれも使用可能である。この内スピンコート法は、短時間で均一な厚みの薄膜を形成することができるので特に好ましい塗布法である。塗布後、塗膜を乾燥し、例えば $100^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内で焼き付けることによって前記透明層が得られる。

【0023】一般に、多層薄膜における層間界面反射防止性能は、薄膜の屈折率と膜厚、および積層薄膜数により決定されるため、本発明の透明導電膜においても、導電層および透明層の積層数を考慮してそれぞれの導電層および透明層の厚みを設計することにより、効果的な反射防止効果が得られる。反射防止能を有する多層膜では、防止しようとする反射光の波長を λ とすると、2層構成の反射防止膜であれば基材側から高屈折率層と低屈折率とをそれぞれ $\lambda/4$ 、 $\lambda/4$ 、または $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ の光学的膜厚とすることによって効果的に反射を防止することができる。また3層構成の反射防止膜であれば、基材側から中屈折率層、高屈折率層および低屈折率層の順に $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ の光学的膜厚とすることが有効とされる。

【0024】特に製造上の容易さや経済性を考慮すると、導電層の上層に、屈折率が比較的低く、しかもハードコート性を兼ね備えた SiO_2 膜(屈折率 1.46)を $\lambda/4$ の膜厚で形成することが好適である。

【0025】前記の導電層と透明層とを含む本発明の透明導電膜は、導電層および透明層の焼き付けを順次に行ってもよく、または同時に行ってもよい。例えば導電層形成用塗料を表示装置の表示面に塗布し、その上層に透明層形成用塗料を塗布し、乾燥後に例えば100℃～1000℃の範囲内の温度で一括焼き付けすることによって、導電層と透明層とを同時に形成し、低反射性の透明導電膜を形成することができる。

【0026】前記透明導電膜の最外層には、凹凸を有する透明凹凸層を設けることが好ましい。この透明凹凸層は、透明導電膜の表面反射光を散乱させ、表示面に優れた防眩性を与える効果がある。透明凹凸層の材質としては、表面硬度と屈折率の観点からシリカが好適である。この透明凹凸層は、前記透明導電膜の最外層に凹凸層形成用塗料を各種コーティング法により塗布し、乾燥後に前記の導電層や透明層と同時に、または別個に例えば100℃～1000℃の範囲内の温度で焼付けて形成することができる。特に、透明凹凸層の形成方法としては、スプレーコート法が好適である。

【0027】本発明の透明導電膜の少なくとも何れか1層には、着色材が含まれていてもよい。この着色材は、透過画像のコントラストの向上や、透過光、反射光の色彩調整のために用いられる。この着色材の例としては、例えばモノアゾピグメント、キナクリドン、アイアンオキシサイド・エロー、ジスアゾピグメント、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、シアニンブルー、フラバンスロンエロー、ジアンスラキノリルレッド、インダンスロンブルー、チオインジゴボルドー、ベリレンオレンジ、ベリレンスカーレット、ベリレンレッド178、ベリレンマルーン、ジオキサジンバイオレット、イソインドリンエロー、ニッケルニトロソエロー、マダーレーキ、銅アゾメチンエロー、アニリンブラック、アルカリブルー、亜鉛華、酸化チタン、弁柄、酸化クロム、鉄黒、チタンエロー、コバルトブルー、セリアンブルー、コバルトグリーン、アルミナホワイト、ビリジアン、カドミウムエロー、カドミウムレッド、朱、リトボン、黄鉛、モリブデートオレンジ、クロム酸亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、鉛白、群青、マンガンバイオレット、エメラルドグリーン、紺青、カーボンブラックなどの有機および無機顔料、ならびにアゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、ナフトイミド染料、ペリノン染料などの染料を挙げることができる。これらの着色材は単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0028】用いる着色材の種類と量は、対応する透明導電膜の光学的な膜特性に対応して適宜選択されるべきである。透明性薄膜の吸光度Aは、一般的には下記の式

で表わされる。

$$A = \log_{10} (I_0 / I) = \epsilon C D$$

式中、 I_0 は入射光、 I は透過光、 C は色濃度、 D は光距離、 ϵ はモル吸光係数である。

【0029】本発明の透明導電膜で着色材を用いる場合は、一般にモル吸光係数が $\epsilon > 10$ の着色材が用いられる。また着色材の配合量は、使用する着色材のモル吸光係数に依存して変わるが、着色材を配合した積層膜または単層膜の吸光度Aが0.0004～0.0969abs.の範囲内となるような量であることが好ましい。これらの条件が満たされない場合は透明度および/または反射防止効果が低下する。上記着色材を導電層に配合する場合は、その配合量は、金属の含有量に対して20重量%以下、特に10重量%以下とすることが好ましい。20重量%を越えると導電性の低下が認められ、電磁波遮蔽効果に支障を来すことになる。

【0030】本発明の表示装置は、前記の何れかの透明導電膜が表示面上に形成されてなっている。この表示装置は、表示面の帯電が防止されているので画像表示面に埃などが付着せず、電磁波が遮蔽されるので各種の電磁波障害が防止され、光透過性に優れているので画像が明るく、透過画像の色相が自然であり、表示面の外観にムラがなく、しかも耐塩水性が高いので塩霧に曝されるような環境にあっても耐久性が高い。また導電層の他に、前記の透明層および/または透明凹凸層が形成されていれば、外光に対する優れた反射防止効果および/または防眩効果も得られる。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。実施例および比較例に共通の原液として、下記のものを調整した。

(金微粒子の鎖状凝集体を含む金水性ゾル) 0.15 / の塩化金酸を含むpH5.7の水溶液と、0.15 / の水素化ホウ素ナトリウムとを混合し、得られたコロイド状分散液を濃縮し、0.102 / の金微粒子の鎖状凝集体を含む金水性ゾルを得た。

【0032】(銀微粒子を含む銀水性ゾル) クエン酸ナトリウム二水和物(14g)と硫酸第一鉄(14g)とを溶解した5℃の水溶液(60g)に、硝酸銀(2.5g)を溶解したpH5.9の水溶液(25g)を加え、赤褐色の銀ゾルを得た。この銀ゾルを遠心分離により水洗して不純物イオンを除去した後、純水を加えて0.185 / の独立分散した銀微粒子を含む銀水性ゾルを得た。

【0033】(パラジウム微粒子の鎖状凝集体を含むパラジウム水性ゾル) 0.15 / の塩化パラジウムを含むpH5.7の水溶液と、0.15 / の水素化ホウ素ナトリウムとを混合し、得られたコロイド状分散液を濃縮し、0.102 / のパラジウム微

粒子の鎖状凝集体を含むパラジウム水性ゾルを得た。

【0034】(コロイダルシリカ)日本化学工業社製「シリカドール30」を用いた。

(透明層形成用塗料)テトラエトキシシラン(0.8g)、0.1N塩酸(0.8g)、およびエチルアルコール(98.4g)を混合し、均一な溶液とした。

(透明凹凸層形成用塗料)テトラエトキシシラン(3.0g)、0.1N塩酸(10g)、およびエチルアルコール(87.0g)を混合し、均一な溶液とした。

【0035】(実施例1)

導電層形成用塗料の調製:前記の金水性ゾル4.5g、銀水性ゾル4g、パラジウム水性ゾル8g、およびコロイダルシリカ0.2g、エチルセロソルブ10g、エチルアルコール73.3gを攪拌混合し、得られた混合液を超音波分散機(BRANSON ULTRASONICS社製「ソニファイヤー450」)で分散し、導電層形成用塗料を調製した。塗料中のAu/Ag/Pd重量比は36/32/32、金属微粒子/SiO₂重量比は100/20であり、透過型電子顕微鏡による観察の結果、平均粒径6nmの金属微粒子が鎖状に凝集し、その長さは20~90nmであった。

成膜:上記の導電層形成用塗料をブラウン管の表示面にスピンコーターを用いて塗布し、乾燥後、この塗布面に前記の透明層形成用塗料を、同様にスピンコーターを用いて塗布し、このブラウン管を乾燥機に入れ、150℃で1時間焼き付け処理して透明導電膜を形成することにより、反射防止性の透明導電膜を有する実施例1の陰極線管を作製した。透過型電子顕微鏡による観察の結果、この透明導電膜中には金属微粒子の鎖状凝集体が認められた。

【0036】(実施例2)

導電層形成用塗料の調製:前記金水性ゾル7g、銀水性ゾル3.5g、パラジウム水性ゾル7g、およびコロイダルシリカ0.2g、エチルセロソルブ10g、エチルアルコール72.3gを攪拌混合し、実施例1と同様に処理して導電層形成用塗料を調製した。塗料中のAu/Ag/Pd重量比は50/25/25、金属微粒子/SiO₂重量比は100/20であり、透過型電子顕微鏡による観察の結果、平均粒径6nmの金属微粒子が鎖状に凝集し、その長さは30~100nmであった。

成膜:上記の導電層形成用塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する実施例2の陰極線管を作製した。透過型電子顕微鏡による観察の結果、この透明導電膜中には金属微粒子の鎖状凝集体が認められた。

【0037】(実施例3)

導電層形成用塗料の調製:前記金水性ゾル3g、銀水性ゾル5g、パラジウム水性ゾル10g、およびコロイダルシリカ0.2g、エチルセロソルブ10g、エチルアルコール71.8gを攪拌混合し、実施例1と同様に処

理して導電層形成用塗料を調製した。塗料中のAu/Ag/Pd重量比は24/38/38、金属微粒子/SiO₂重量比は100/20であり、透過型電子顕微鏡による観察の結果、平均粒径6nmの金属微粒子が鎖状に凝集し、その長さは10~80nmであった。

成膜:上記の導電層形成用塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する実施例3の陰極線管を作製した。透過型電子顕微鏡による観察の結果、この透明導電膜中には金属微粒子の鎖状凝集体が認められた。

【0038】(実施例4)

導電層形成用塗料の調製:前記金水性ゾル4.5g、銀水性ゾル7g、パラジウム水性ゾル5g、およびコロイダルシリカ0.2g、エチルセロソルブ10g、エチルアルコール73.3gを攪拌混合し、実施例1と同様に処理して導電層形成用塗料を調製した。塗料中のAu/Ag/Pd重量比は32/50/18、金属微粒子/SiO₂重量比は100/20であり、透過型電子顕微鏡による観察の結果、平均粒径6nmの金属微粒子が鎖状に凝集し、その長さは20~90nmであった。

成膜:上記の導電層形成用塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する実施例4の陰極線管を作製した。透過型電子顕微鏡による観察の結果、この透明導電膜中には金属微粒子の鎖状凝集体が認められた。

【0039】(比較例1)

導電層形成用塗料の調製:前記銀水性ゾル7g、パラジウム水性ゾル6g、およびコロイダルシリカ0.2g、エチルセロソルブ10g、エチルアルコール76.8gを攪拌混合し、実施例1と同様に処理して導電層形成用塗料を調製した。塗料中のAg/Pd重量比は70/30、金属微粒子/SiO₂重量比は100/30であり、透過型電子顕微鏡による観察の結果、平均粒径6nmの金属微粒子が鎖状に凝集し、その長さは10~60nmであった。

成膜:上記の導電層形成用塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する比較例1の陰極線管を作製した。透過型電子顕微鏡による観察の結果、この透明導電膜中には金属微粒子の鎖状凝集体が認められた。

【0040】(比較例2)

導電層形成用塗料の調製:前記金水性ゾル15g、銀水性ゾル2g、およびコロイダルシリカ0.2g、エチルセロソルブ10g、エチルアルコール72.8gを攪拌混合し、実施例1と同様に処理して導電層形成用塗料を調製した。塗料中のAu/Ag重量比は88/12、金属微粒子/SiO₂重量比は100/20であり、透過型電子顕微鏡による観察の結果、平均粒径6nmの金属微粒子が鎖状に凝集し、その長さは30~100nmであった。

成膜：上記の導電層形成用塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する比較例2の陰極線管を作製した。透過型電子顕微鏡による観察の結果、この透明導電膜中には金属微粒子の鎖状凝集体が認められた。

【0041】(比較例3)

導電層形成用塗料の調製：前記銀水性ゾル3g、パラジウム水性ゾル14g、およびコロイダルシリカ0.2g、エチルセロソルブ10g、エチルアルコール72.8gを攪拌混合し、実施例1と同様に処理して導電層形成用塗料を調製した。塗料中のAg/Pd重量比は30/70、金属微粒子/SiO₂重量比は100/30で

鎖状構造	: TEM観察により確認
膜厚	: SEM観察により測定
表面抵抗	: 三菱化学社製「ロレスタAP」(4端子法)
電磁波遮蔽性	: 0.5MHz基準で前記式1により計算
耐塩水性	: 塩水浸漬3日後の0.5MHz電磁波遮蔽効果
スクラッチ試験	: 1kgの荷重下に、シャープペンシル先端の金属部分で膜表面をすり、傷の付き具合を目視により評価 ○: 傷なし △: やや傷付き ×: 傷付き
透過率	: 東京電色社製「Automatic Haze Meter H III DP」
ヘイズ	: 東京電色社製「Automatic Haze Meter H III DP」
透過率差	: 日立製作所製「U-3500」形自記分光光度計を用い、可視光領域での最大透過率と最小透過率との差を求めた(可視光領域における最大 最小透過率差が小さいほど透率がよりフラットになり、透過画像の色相が鮮明となり特に10%以下では、透過画像の色彩が黒色に近づきり高度な鮮明さを持つようになる。)
視感反射率	: EG&G GAMMASCIENTIFIC社製「MODEL C-11」
反射色	: ミノルタカメラ社製「CR-300」 (CIE表色系を使用し、CIE色度図における白色点 $x=0.3137$, $y=0.3198$ からのズレの距離を Δx 、 Δy を用いて $\sqrt{(\Delta x^2 + \Delta y^2)}$ で表わした。これにより、 $\sqrt{(\Delta x^2 + \Delta y^2)}$ の値がより「0」に近いものほど反射色が白色、すなわち目に優しい自然光に近いものとなる。)
視認性	: 低反射性能、反射色、透過色を含む総合評価 ○: 良好 ×: 不良
膜ムラ	: 目視による外観色の均一性評価 ○: 良好 ×: 不良

あり、透過型電子顕微鏡による観察の結果、平均粒径6nmの金属微粒子が鎖状に凝集し、その長さは10~80nmであった。

成膜：上記の導電層形成用塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する比較例3の陰極線管を作製した。透過型電子顕微鏡による観察の結果、この透明導電膜中には金属微粒子の鎖状凝集体が認められた。

【0042】(評価測定) 陰極線管上に形成された透明導電膜の性能を下記の装置または方法で測定し、また外観を目視により評価した。

以上の評価試験結果を表1および表2に示す。

【表1】

【0043】

	鎖状凝集体の長さ (nm)	膜厚 (nm)	表面抵抗 (Ω/\square)	0.5MHz 電磁波 遮蔽性 (dB)	耐塩水性 (dB)	スクラッチ 試験	透過率 (%)
実施例1	20~90	25	7×10^2	81	81	○	85.0
実施例2	30~100	25	5×10^2	82	82	○	86.1
実施例3	10~80	28	6×10^2	81	81	○	84.7
実施例4	20~90	30	3×10^2	83	81	○	85.7
比較例1	10~60	25	6×10^2	71	58	○	83.0
比較例2	30~100	30	5×10^2	81	80	△	85.5
比較例3	10~80	25	4×10^2	73	72	△	84.5

【表2】

	ヘイズ (%)	透過率差 (%)	視感反射率 (%)	反射色 ($\sqrt{(\Delta X^2 + \Delta Y^2)}$)	視認性	膜ムラ
実施例1	0.0	5	0.95	0.010	○	○
実施例2	0.0	3	0.91	0.003	○	○
実施例3	0.0	6	0.90	0.012	○	○
実施例4	0.0	8	0.86	0.015	○	○
比較例1	0.0	15	0.78	0.025	×	○
比較例2	0.1	3	0.92	0.003	○	×
比較例3	0.1	4	1.50	0.010	○	○

【0044】上記表1、表2の結果から、透明導電膜が金、銀、パラジウムの3種の金属微粒子を含む実施例1～実施例4の陰極線管は、電磁波遮蔽性、耐塩水性、スクラッチ試験、透過率差、反射色、視認性、膜ムラなどの諸特性において、バランスのとれた優れた評価結果が得られた。これに対して透明導電膜が銀とパラジウムの2種の金属微粒子を70/30の割合で含む比較例1は、特に耐塩水性、反射色、および視認性において実施例1～実施例4より劣り、金と銀の2種の金属微粒子を含む比較例2は、特にスクラッチ試験および膜ムラにおいて実施例1～実施例4より劣り、銀とパラジウムの2種の金属微粒子を30/70の割合で含む比較例3は、

特に耐塩水性、スクラッチ試験および視感反射率において実施例1～実施例4より劣っていることがわかる。

【0045】

【発明の効果】本発明の透明導電膜は、金、銀、および白金族金属を微粒子として含む導電層を有するものである。この透明導電膜が表示面に形成された本発明の表示装置は、表示面の透明性が高く電磁波遮蔽効果および帯電防止効果に優れ、透過画像の色相が自然であり、耐塩水性に代表される耐候性を有し、耐スクラッチ性に優れ、金属微粒子の島状凝集物によるムラがなく視認性が優れたものとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 若林 淳美
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

:(9) 000-357414 (P2000-357414A)

F ターム(参考) 4F100 AA20 AA20H AB24A AB25A
AR00B AS00A BA02 CC00A
DE01A DE10A GB41 JB02
JD08 JG01A JG03 JL09
JN01 JN01A JN01B JN18B
JN30 YY00A
4J038 HA066 KA20 NA20 PA07
5C032 AA02 AA07 DD02 DE01 DF01
DF02 DF03 DF04 DG02
5G307 FA01 FB02 FC09 FC10